

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 7 月 24 日 (24.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/059962 A1

(51) 国際特許分類: C08F 6/00, 2/44,
20/06, C08L 33/02, 101/00, C08K 5/16

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13769

(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-7813 2002 年 1 月 16 日 (16.01.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精
化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO.,
LTD.) [JP/JP]; 〒675-0145 兵庫県 加古郡 播磨町宮西
3 4 6 番地の 1 Hyogo (JP).

地 住友精化株式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo (JP).
鯛田 康博 (NAWATA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒672-8076
兵庫県 姫路市 飾磨区入船町 1 番地 住友精化株
式会社 機能樹脂研究所内 Hyogo (JP). 藤掛 正人
(FUJIKAKE, Masato) [JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県 姫路
市 飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社 機能樹脂
研究所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒540-6591
大阪府 大阪市 中央区大手前一丁目 7 番 3 1 号 OMM
ビル 5 階 私書箱 2 6 号 細田国際特許事務所内 Osaka
(JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CN, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, SE, SI, SK, TR).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 半田 昌良
(HANDA, Masayoshi) [JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県 姫路
市 飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社 機能樹脂研
究所内 Hyogo (JP). 谷口 貴保 (TANIGUCHI, Takayasu)
[JP/JP]; 〒672-8076 兵庫県 姫路市 飾磨区入船町 1 番

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING WATER-ABSORBING RESIN

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂の製造方法

(57) Abstract: A process for producing a water-absorbing resin comprising units of an α , β -unsaturated carboxylic acid as an es-
sential monomer, characterized by causing a metal-chelating agent to be present in any step in the production in an amount of 0.001
to 6 parts by weight per 100 parts by weight of the α , β -unsaturated carboxylic acid and by adding a reducing agent or oxidizing
agent in an amount of 0.001 to 6 parts by weight per 100 parts by weight of the α , β -unsaturated carboxylic acid before and/or during
the drying of a gel containing the water-absorbing resin obtained through polymerization.

(57) 要約:

α , β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造方法の任意の
製造工程において、該 α , β -不飽和カルボン酸 100 重量部に対して 0.001
1~6 重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂
を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に該 α , β -不飽和カルボン酸 1
00 重量部に対して 0.001~6 重量部の還元剤または酸化剤を添加すること
を特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/059962 A1

明 細 書

吸水性樹脂の製造方法

技術分野

本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料の吸収性物品として好適に使用しうる、製造直後においても着色がなく、かつ耐着色性に優れた吸水性樹脂の製造方法に関する。

背景技術

吸水性樹脂は、水系の液体、例えば、人尿、血液、汗等の体液等を速やかに、かつ大量に吸収し、荷重下においても、一旦吸収した液体は放出しないという特徴を活かして、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料の吸収性物品に広く使用されている。

従来の吸水性樹脂は、製造方法によっては製造直後においても黄色に着色していたり、あるいは製造直後は白色であっても、放置中に熱や湿度等の外的要因によって黄色や茶色等に着色しやすいといった問題がある。上記紙おむつ等の衛生材料の分野においては、吸収性物品中の吸水性樹脂が着色している場合、吸収性物品としての商品価値は著しく低下する。そのため、夏場の倉庫内のような高温高湿下の厳しい環境下で、吸水性樹脂または吸収性物品が長期間保存されても、吸水性樹脂が着色しないことが求められている。

着色防止効果を有する吸水性樹脂としては、例えば、高吸水性ポリマーに有機リン酸化合物またはその塩を添加した高吸水性ポリマー組成物（特開平５－８６２５１号公報）、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体と、着色防止剤および／または酸化防止剤および／またはホウ素化合物とを含んでなる吸水剤組成物（特開２０００－２３０１２９号公報）、吸水性樹脂と有機カルボン

酸類および／またはその塩からなる吸水剤組成物（特開 2 0 0 0 - 3 2 7 9 2 6 号公報）等が知られている。しかしながら、上記組成物は、高温高湿下で長期間保存した場合、十分満足できる着色防止効果を発揮できるものではない。

従って、本発明の目的は、製造直後においても着色がなく、かつ、室温さらには高温高湿下で長期間保存した場合でも、着色が抑制された吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

これらの本発明の目的及び他の目的は、以下の記載から明らかにされるであろう。

発明の開示

すなわち、本発明は、

〔1〕 α 、 β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造方法の任意の製造工程において、該 α 、 β -不飽和カルボン酸 1 0 0 重量部に対して 0. 0 0 1～6 重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に該 α 、 β -不飽和カルボン酸 1 0 0 重量部に対して 0. 0 0 1～6 重量部の還元剤または酸化剤を添加することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法、

〔2〕前記〔1〕記載の製造方法により得られる、5 0℃、9 0%相対湿度下で 2 0 日間放置した後の黄色度が 1 2 以下である吸水性樹脂、

〔3〕前記〔1〕記載の製造方法により得られた吸水性樹脂と、親水性繊維とを含有してなる吸収体、

〔4〕液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、前記〔3〕記載の吸収体が保持されてなる吸収性物品、ならびに

〔5〕 α 、 β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の任意の製造工程において、該 α 、 β -不飽和カルボン酸 1 0 0 重量部に対して 0. 0 0 1～6 重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含む

ゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に該 α ， β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001～6重量部の還元剤または酸化剤を添加して吸水性樹脂を製造する、吸水性樹脂の着色防止方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明の吸水性樹脂を製造する方法においては、任意の製造工程において、 α ， β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001～6重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に α ， β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001～6重量部の還元剤または酸化剤を添加することにより、製造直後においても着色がほとんどなく、かつ、室温さらには高温高湿下で長期間保存した場合でも着色が抑制された吸水性樹脂を得ることができる点に特徴を有する。

吸水性樹脂の重合方法としては、特に限定されず、代表的な製造方法である逆相懸濁重合法、水溶液重合法等が用いられる。上記の重合方法で得られた吸水性樹脂を乾燥し、水分および有機溶剤を除去することで、吸水性樹脂を製造することができる。

吸水性樹脂を製造する任意の工程において、金属キレート剤を存在させる方法としては、前記金属キレート剤を、(イ)重合前の α ， β -不飽和カルボン酸からなる単量体水溶液に添加する方法、(ロ)重合後の含水ゲル状物に添加する方法、(ハ)乾燥中の吸水性樹脂に添加する方法、(ニ)乾燥後の吸水性樹脂に粉体混合する方法、(ホ)有機溶媒中に分散した吸水性樹脂に添加して、加熱・脱溶媒する方法等が挙げられる。

金属キレート剤を添加する形態は、特に限定されないが、金属キレート剤を吸水性樹脂に均一に分散させるためには、液状又は粉体の金属キレート剤を水等の親水性溶媒に溶解した溶液を添加する形態、あるいは微粉末状の金属キレート剤

を粉末状態で添加する形態が好ましい。なお、微粉末状の金属キレート剤の粒子径は特に限定されないが、粗粒子部分が少ない方が十分な着色防止効果が得られる観点から、全体の80重量%以上の粒子が100 μ m以下の粒子径であることが好ましい。

本発明で用いられる金属キレート剤としては、ピロリン酸、トリポリリン酸等のリン酸系金属キレート剤およびその塩；クエン酸、酒石酸、フタル酸等のカルボン酸系金属キレート剤およびその塩；イミノ2酢酸、ヒドロキシエチルイミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、ニトリロ3プロピオン酸、エチレンジアミン4酢酸、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール4酢酸、エチレンジアミン2プロピオン酸、ヒドロキシエチレンジアミン3酢酸、グリコールエーテルジアミン4酢酸、ジアミノプロパン4酢酸、N,N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N,N'-2酢酸、1,6-ヘキサメチレンジアミン-N,N,N',N'-4酢酸等のアミノカルボン酸系金属キレート剤およびその塩等が挙げられる。これらの中でも、着色防止効果の観点から、リン酸系金属キレート剤およびアミノカルボン酸系金属キレート剤およびそれらの塩が好適に用いられ、とりわけ、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸、エチレンジアミン4酢酸、トリポリリン酸およびそれらの塩がより好適に用いられる。

前記金属キレート剤の使用量は、 α , β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001~6重量部であり、0.005~3重量部が好ましく、0.01~2重量部がより好ましい。金属キレート剤の使用量が0.001重量部以上の場合、十分な着色防止効果を得ることができる。また、金属キレート剤の使用量が6重量部以下の場合、使用量に見合う効果が得られ、経済的である。

還元剤または酸化剤の添加方法としては、製造工程上の操作が簡便であるとい

う観点から、重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に添加する方法が好ましい。

前記還元剤または酸化剤を添加する形態は、特に限定されないが、還元剤または酸化剤を吸水性樹脂に対して均一に分散させるためには、液状又は粉体の還元剤または酸化剤を水等の親水性溶媒に溶解した溶液を添加する形態、あるいは微粉末状の還元剤または酸化剤を粉末状態で添加する形態が好ましい。

また、金属キレート剤と、還元剤または酸化剤の添加順序は、特に限定されず、どちらを先に添加しても良いし、同時に添加しても良いが、還元剤または酸化剤を添加した後に金属キレート剤を添加する方法が、着色防止効果の面からより好ましい。

本発明で用いられる還元剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸カルシウム、亜硫酸亜鉛、亜硫酸アンモニウム等の亜硫酸塩；亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素カルシウム、亜硫酸水素アンモニウム等の亜硫酸水素塩；ピロ亜硫酸ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、ピロ亜硫酸アンモニウム等のピロ亜硫酸塩；亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、亜二チオン酸アンモニウム、亜二チオン酸カルシウム、亜二チオン酸亜鉛等の亜二チオン酸塩；三チオン酸カリウム、三チオン酸ナトリウム等の三チオン酸塩；四チオン酸カリウム、四チオン酸ナトリウム等の四チオン酸塩；チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウム等のチオ硫酸塩；亜硝酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、亜硝酸カルシウム、亜硝酸亜鉛等の亜硝酸塩等が挙げられる。中でも、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜二チオン酸塩が好ましく、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、亜二チオン酸ナトリウムがより好ましく用いられる。

本発明で用いられる酸化剤としては、亜塩素酸ナトリウム等の亜塩素酸塩；次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カリウム、次亜塩素酸カルシウム等の次亜塩素酸塩；過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化カリウム、過マンガン酸カリウム

、ペルオキシホウ酸ナトリウム、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物等が挙げられる。中でも、過酸化水素が好ましく用いられる。

前記還元剤または酸化剤の使用量は、 α ， β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001～6重量部であり、0.005～3重量部が好ましく、0.01～2重量部がより好ましい。製造直後においても着色がほとんどない吸水性樹脂が得られる観点から、還元剤または酸化剤の使用量は0.001重量部以上である。また、使用量に見合う効果が得られ、経済的である観点から、還元剤または酸化剤の使用量は6重量部以下である。

本発明の製造方法においては、添加する還元剤または酸化剤と金属キレート剤の組合せは、特に限定されないが、製造直後においても着色がほとんどなく、かつ、室温さらには高温高湿下で長期間保存した場合でも着色が抑制された吸水性樹脂が得られる観点から、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜二チオン酸塩または過酸化物と、リン酸系金属キレート剤および／またはアミノカルボン酸系金属キレート剤との組合せが好ましい。なかでも、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸カリウム、亜二チオン酸ナトリウムまたは過酸化水素と、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸、エチレンジアミン4酢酸、トリポリリン酸およびそれらの塩からなる群より選ばれた少なくとも1種との組合せがより好ましく、亜硫酸ナトリウムまたは亜硫酸水素ナトリウムと、ジエチレントリアミン5酢酸、トリエチレンテトラミン6酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸およびそれらの塩からなる群より選ばれた少なくとも1種との組合せがさらに好ましい。

従って、本発明により、 α ， β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の任意の製造工程において、該 α ， β -不飽和カルボン酸100重量部に対して0.001～6重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に該 α ， β -不飽和

カルボン酸 100 重量部に対して 0.001～6 重量部の還元剤または酸化剤を添加して吸水性樹脂を製造する、吸水性樹脂の着色防止方法が提供される。

金属キレート剤を添加しないで、還元剤または酸化剤を添加する製造方法により得られた吸水性樹脂の場合、製造直後の黄色度は、還元剤または酸化剤を添加しない場合よりも低いが、室温さらには高温高湿下における黄色度は、還元剤または酸化剤を添加しない場合と同様に経時的に上昇する。一方、還元剤または酸化剤と金属キレート剤とを添加する本発明の製造方法により得られた吸水性樹脂は、製造直後の黄色度が非常に低くなり、さらに経時的な黄色度上昇も著しく抑えられる。

本発明で製造される α , β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂としては、アクリル酸塩重合体の架橋物、でんぷん-アクリル酸塩グラフト共重合体の加水分解生成物の架橋物、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体の架橋物、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコール架橋物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物等を挙げることができる。中でも、大量の水を吸収することができ、多少の荷重をかけても吸収した水を分子内に保持することのできるアクリル酸塩重合体の架橋物が好ましい。

α , β -不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。 α , β -不飽和カルボン酸は、アルカリ金属等により部分的に中和されていてもよく、中でもアクリル酸、メタクリル酸およびこれらのナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩が好ましく用いられる。

前記 α , β -不飽和カルボン酸は、必要により他の単量体を共重合させてもよい。他の単量体としては、例えば、(メタ)アクリルアミド〔「(メタ)アクリ」とは「アクリ」および「メタクリ」を意味する。以下同じ〕、N-置換(メタ

）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のノニオン性親水性基含有単量体；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等の含アミノ基不飽和単量体；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸およびそれらの塩等のスルホン酸系単量体等を挙げることができる。

以下に逆相懸濁重合法による吸水性樹脂の重合方法について例示する。

逆相懸濁重合法では、界面活性剤および高分子保護コロイドのうち、少なくとも一方の存在下で、有機溶媒中に単量体水溶液を分散させた状態で、例えば、重合開始剤を用いることにより、重合が行われる。

前記単量体水溶液における単量体の濃度は、25重量％～飽和濃度であることが好ましい。また、前記単量体水溶液は、重合反応において、一括して添加してもよく、分割して添加してもよい。

前記有機溶媒としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、リグロイン等の脂肪族炭化水素溶媒；シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒等を挙げることができる。中でも、n-ヘプタン、シクロヘキサンが好ましく用いられる。

有機溶媒の使用量は、重合熱を除去し、重合温度を制御しやすい観点から、単量体の合計量100重量部に対して50～600重量部が好ましく、100～550重量部がより好ましい。

前記界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、モノ脂肪酸グリセリンエステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシ

エチレン硬化ヒマシ油、ラウリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、(トリ)イソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンヘキシルデシルエーテル等の非イオン界面活性剤が挙げられる。

前記高分子保護コロイドとしては、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化エチレンプロピレンジエンターポリマー等が挙げられる。

これら非イオン界面活性剤および高分子保護コロイドは、2種類以上を混合して用いてもよい。

前記非イオン界面活性剤および／または高分子保護コロイドは、アニオン界面活性剤と併用することもできる。アニオン界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩等が挙げられる。

界面活性剤および／または高分子保護コロイドの使用量は、単量体水溶液の分散が十分となり、使用量に見合う効果が得られ、経済的である観点から、単量体の合計量100重量部に対して0.1～5重量部が好ましく、0.2～3重量部がより好ましい。

前記吸水性樹脂は、架橋剤を用いない自己架橋型の反応でも合成できるが、2個以上の重合性不飽和基や2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を用いて、架橋させてもよい。内部架橋剤としては、N, N' -メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アリルエーテル、トリ

アリルアミン等の1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン等のハロゲン化エポキシ化合物等が挙げられる。これらの1種または2種以上を、重合系中での反応性および水溶性を考慮した上で用いることができるが、1分子中にグリシジル基を2個以上有する化合物を内部架橋剤として用いることが好ましい。

内部架橋剤の使用量は、得られる吸水性樹脂が適度な架橋により水溶性の性質が抑制され、十分な吸水性を示す観点から、上記単量体の合計量100重量部に対して、0.001～3重量部が好ましく、0.003～1重量部がより好ましく、0.005～0.5重量部がさらに好ましい。

重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）2塩酸塩、2-シアノ-2-プロピルアゾホルムアミド、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオン酸）等のラジカル重合開始剤を挙げることができる。このようなラジカル重合開始剤は、亜硫酸塩等と併用して、レドックス系重合開始剤として用いてもよい。

重合開始剤の使用量は、重合反応の時間を短縮し、急激な重合反応を防ぎ重合反応の制御を容易にする観点から、上記単量体の合計量100モルに対して、0.005～1モルであることが望ましい。

前記界面活性剤および／または高分子保護コロイドを有機溶媒に溶解し、前記単量体水溶液と重合開始剤等を添加し、攪拌下、加熱して、油中水系において、逆相懸濁重合を行う。前記重合反応の反応温度は、使用する重合開始剤および単量体の種類、あるいは単量体水溶液の濃度によって異なるが、重合が迅速に進行

し、重合時間が短くなり、経済的に好ましく、重合熱を除去することが簡単で、円滑に反応を行う観点から、20～110℃が好ましく、40～80℃が更に好ましい。反応時間は、通常、0.5～4時間である。

得られた吸水性樹脂においては、カルボキシル基と反応性を有する官能基を2個以上含有する架橋剤を作用させ、表面架橋してもよい。表面架橋剤としては、吸水性樹脂中のカルボキシル基と反応しうるものが用いられる。例えば、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロゲン化エポキシ化合物；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)グリセリン、ジオール類、ペンタンジオール類、ヘキサジオール類、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の多価アルコール化合物等が挙げられる。中でも、エポキシ化合物がより好ましく用いられる。これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂の吸水時のゲル強度および吸水量を十分保つ観点から、上記単量体の合計量100重量部に対して、0.01～5重量部が好ましく、0.02～4重量部がより好ましく、0.03～3重量部がさらに好ましい。

前記表面架橋剤の添加方法は、特に限定されるものではなく、例えば、有機溶媒中に分散した吸水性樹脂に添加する方法；吸水性樹脂を攪拌しつつ、スプレー等により噴霧する方法等を挙げることができる。表面架橋剤の添加時期は、重合後の含水ゲル状物の段階、乾燥中の含水粒子の段階、乾燥後の段階等を挙げることができる。中でも、重合後の含水ゲル状物の段階で有機溶媒中に分散した吸水性樹脂に添加する方法、乾燥中の含水粒子の段階でスプレー等により噴霧する方法が好ましい。

表面架橋剤の添加形態は、特に限定されないが、表面架橋剤を吸水性樹脂に対して均一に添加するためには、表面架橋剤を水等の親水性溶媒に溶解して添加することが好ましい。

上記の重合方法で得られた吸水性樹脂を乾燥し、水分および有機溶剤を除去することで、吸水性樹脂を製造することができる。得られた吸水性樹脂は、必要に応じて、ふるい等で分級してもよい。

得られた吸水性樹脂は、それを吸収体および吸収性物品として使用する場合、吸水性樹脂を50℃、90%相対湿度下で、20日間放置した後の黄色度が、12以下が好ましく、10以下がより好ましい。さらには、50℃、90%相対湿度下で、吸水性樹脂を20日間放置した後得られた吸水性樹脂の黄色度と、放置前の吸水性樹脂の黄色度との間の黄色度の差が、2以下が好ましく、1以下がより好ましい。なお、本発明における黄色度とは、後述する測定方法で測定した値をいう。

本発明においては、前記製造方法により得られた吸水性樹脂を用いて、吸収体および吸収性物品とすることができる。吸収体は吸水性樹脂と、親水性繊維とを含有してなるものである。使用される親水性繊維としては、セルロース繊維、人工セルロース繊維等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではなく、親水性繊維は合成繊維を含有していてもよい。吸水性樹脂と親水性繊維の割合は、特に限定されない。また、吸収体の構成としては、例えば吸水性樹脂と親水性繊維を均一にブレンドしたミキシング構造、層状の親水性繊維の間に吸水性樹脂を挟み込んだサンドイッチ構造等が挙げられるが、特に限定されない。

上記吸収体を、例えば液体透過性シートと、液体不透過性シートとの間に保持することにより吸収性物品とすることができる。液体透過性シートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステルからなる多孔質シートあるいは不織布等が挙げられ、液体不透過性シートとしてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルからなる合成樹脂フィルム等が挙げられるが、これらに限定され

るものではない。

本発明の吸水性樹脂を用いる吸収性物品としては、例えば、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生材料、ペット用の尿吸収材料等が好ましいが、特に限定されるものではない。その他にも、例えば、パッキング材等の土木建築用資材、ドリップ吸収剤、保冷剤等の食品鮮度保持用材料、土壌用保水材等の農園芸用物品等にも用いることが可能である。

以下、実施例および比較例により本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例のみに限定されるものではない。

実施例 1

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた 1 0 0 0 m l 容の五つ口円筒型丸底フラスコに n - ヘプタンを 5 0 0 m l 加えた。これに H L B が 3 . 0 のショ糖脂肪酸エステル（界面活性剤：三菱化学株式会社製 S - 3 7 0）を 0 . 9 2 g 添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、5 5 °C まで冷却した。

上記とは別に、5 0 0 m l 容の三角フラスコに、8 0 重量% アクリル酸水溶液 9 2 g を加えた。これに、外部から冷却しつつ、3 0 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 1 0 2 . 2 g を滴下して、アクリル酸の 7 5 モル% を中和し、アクリル酸の部分中和物を調製した。さらに、水 5 0 . 2 g と、重合開始剤の過硫酸カリウム 0 . 1 1 g と、架橋剤のエチレングリコールジグリシジルエーテル 9 . 2 m g を添加し、1 段目重合用の単量体水溶液を調製した。

この 1 段目重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 7 0 °C に保持して、重合反応を 1 時間行った後、重合スラリー液を室温まで冷却した。

さらに別の500ml容の三角フラスコに、80重量%アクリル酸水溶液119.1gを加え、冷却しつつ30重量%水酸化ナトリウム水溶液132.2gを滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、さらに水27.4g、過硫酸カリウム0.14g、エチレングリコールジグリシジルエーテル35.7mgを添加し、2段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴内で冷却した。

この2段目重合用の単量体水溶液を、上記重合スラリー液に全量添加後、再び系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を70℃に保持して、2段目の重合反応を2時間行った。重合終了後、n-ヘプタンに分散した含水ゲル状物に、3重量%亜硫酸ナトリウム水溶液3.52gを添加して、30分間攪拌した後、40重量%ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液5.28gを攪拌下で添加した。その後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に2重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液8.44gを添加し、さらに水分およびn-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂215.5gを得た。

実施例 2

実施例1において、40重量%ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液の量を0.528gとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂213.1gを得た。

実施例 3

実施例1において、40重量%ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム水溶液の量を0.264gとした以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂212.9gを得た。

実施例 4

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた 1 0 0 0 m l 容の五つ口円筒型丸底フラスコに n -ヘプタンを 5 0 0 m l 加えた。これに H L B が 5 . 0 のペンタステアリン酸デカグリセリン（界面活性剤：太陽化学株式会社製 サンソフト Q - 1 8 5 S）を 1 . 3 8 g 添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、5 5 °C まで冷却した。

上記とは別に、5 0 0 m l 容の三角フラスコに、8 0 重量% アクリル酸水溶液 9 2 g を加えた。これに、外部から冷却しつつ、3 0 重量% 水酸化ナトリウム水溶液 1 0 2 . 2 g を滴下して、アクリル酸の 7 5 モル% を中和し、アクリル酸の部分中和物を調製した。さらに、水 5 0 . 2 g と、重合開始剤の過硫酸カリウム 0 . 1 1 g と、架橋剤のエチレングリコールジグリシジルエーテル 1 8 . 4 m g を添加し、重合用の単量体水溶液を調製した。

この重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 7 0 °C に保持して、重合反応を 1 時間行った。重合終了後、3 重量% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 3 . 0 7 g を添加して、3 0 分間攪拌した後、n -ヘプタンに分散した含水ゲル状物に、1 4 重量% t r a n s - 1 , 2 -ジアミノシクロヘキサン 4 酢酸 4 ナトリウム水溶液 0 . 6 6 g を攪拌下で添加した。その後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に 2 重量% エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 4 . 1 4 g を添加し、さらに水分および n -ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂 9 2 . 3 g を得た。

実施例 5

実施例 4 において、3 重量% 亜硫酸水素ナトリウム水溶液 3 . 0 7 g を 3 重量% 亜二チオン酸ナトリウム水溶液 1 . 5 3 g に、1 4 重量% t r a n s - 1 , 2 -ジアミノシクロヘキサン 4 酢酸 4 ナトリウム水溶液 0 . 6 6 g を 3 8 重量% エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム水溶液 0 . 2 4 g とした以外は、実施例 4 と

同様の操作を行い、吸水性樹脂 92.1 g を得た。

実施例 6

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた 1000 ml 容の五つ口円筒型丸底フラスコに n-ヘプタンを 500 ml 加えた。これに HLB が 3.0 のシヨ糖脂肪酸エステル（界面活性剤：三菱化学株式会社製 S-370）を 0.92 g 添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、55℃まで冷却した。

上記とは別に、500 ml 容の三角フラスコに、80 重量%アクリル酸水溶液 92 g を加えた。これに、外部から冷却しつつ、30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 102.2 g を滴下して、アクリル酸の 75 モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物を調製した。さらに、水 50.2 g と、重合開始剤の過硫酸カリウム 0.11 g と、架橋剤のエチレングリコールジグリシジルエーテル 9.2 mg を添加し、重合用の単量体水溶液を調製した。

この重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃に保持して、重合反応を 1 時間行った。重合終了後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に、3 重量%ピロ亜硫酸カリウム水溶液 3.07 g と 2 重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 4.14 g を添加し、再び水分を n-ヘプタンとともに蒸留により除去し、乾燥した後、粉体のトリエチレンテトラミン 6 酢酸（粒子全体の 87 重量%が 100 μm 以下）0.46 g を攪拌下で添加した。さらに乾燥し、吸水性樹脂 93.5 g を得た。

実施例 7

実施例 6 において、3 重量%ピロ亜硫酸カリウム水溶液 3.07 g を 3 重量%

亜硫酸ナトリウム水溶液 1.53 g とし、トリエチレンテトラミン 6 酢酸を添加しない以外は、実施例 6 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 9 2.2 g を得た。ポリエチレン袋内に上記吸水性樹脂全量と粉体のジエチレントリアミン 5 酢酸 2 ナトリウム（粒子全体の 85 重量%の粒子径が 100 μm 以下） 0.92 g を添加して十分に混合し、吸水性樹脂 9 3.1 g を得た。

実施例 8

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた 1000 ml 容の五つ口円筒型丸底フラスコに n-ヘプタンを 500 ml 加えた。これに HLB が 4.7 のソルビタンモノステアレート（界面活性剤：日本油脂株式会社製 ノニオン SP-60R）を 0.92 g 添加して分散させ、昇温して界面活性剤を溶解後、50℃まで冷却した。

上記とは別に、500 ml 容の三角フラスコに、80 重量%アクリル酸水溶液 92 g を加えた。これに、外部から冷却しつつ、30 重量%水酸化ナトリウム水溶液 102.2 g を滴下して、アクリル酸の 75 モル%を中和し、アクリル酸の部分中和物を調製した。さらに、水 20.8 g と、重合開始剤の過硫酸カリウム 0.11 g と、架橋剤の N, N'-メチレンビスアクリルアミド 23.0 mg を添加した。これに、トリポリリン酸ナトリウム 0.092 g を添加し、重合用の単量体水溶液を調製した。

この重合用の単量体水溶液を、上記の五つ口円筒型丸底フラスコに、攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃に保持して、重合反応を 2 時間行った。重合終了後に、3 重量%過酸化水素水溶液 0.153 g を添加し、30 分攪拌した後、含水ゲル状物から、共沸脱水により水分を系外に除去した。得られたゲル状物に 2 重量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液 4.60 g を添加し、さらに水分および n-ヘプタンを蒸留により除去して乾燥し、吸水性樹脂 9 4.2 g を得た。

比較例 1

実施例 1 において、亜硫酸ナトリウム水溶液とジエチレントリアミン 5 酢酸 5 ナトリウム水溶液を用いない以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 2 1 4. 5 g を得た。

比較例 2

実施例 1 において、ジエチレントリアミン 5 酢酸 5 ナトリウム水溶液を用いない以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 2 1 5. 1 g を得た。

比較例 3

実施例 1 において、亜硫酸ナトリウム水溶液を用いない以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 2 1 4. 7 g を得た。

比較例 4

実施例 6 において、トリエチレンテトラミン 6 酢酸を用いない以外は、実施例 6 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 9 2. 9 g を得た。

比較例 5

実施例 8 において、トリポリリン酸ナトリウムを用いない以外は、実施例 8 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 9 3. 8 g を得た。

比較例 6

実施例 8 において、過酸化水素を用いない以外は、実施例 8 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 9 4. 0 g を得た。

上記実施例および比較例で得られた吸水性樹脂の着色試験、ならびに該吸水性樹脂を用いて作製された吸収性物品の着色試験を以下の方法により行った。

(1) 吸水性樹脂の着色試験

吸水性樹脂 2.0 g を、内径 3 cm、深さ 1 cm のポリプロピレン製容器中に均一に入れた。この容器を、温度 $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ に設定された卓上型恒温恒湿槽内に 20 日間放置した。放置後、恒温恒湿槽内から容器を取り出し、しばらく放置して室温まで冷却した。内径 3 cm のガラス製測定容器に、容器内の吸水性樹脂全量を入れ、吸水性樹脂の黄色度を、標準用白板で測色色差計の三刺激値である、X、Y、Z を補正したダブルビーム交照測光方式測色色差計 Z-1001DP (日本電色工業株式会社製) で測定した。得られた吸水性樹脂の X、Y、Z (三刺激値) から、次式により黄色度を算出した。同様に、卓上型恒温恒湿槽内に 20 日間放置する試験前の吸水性樹脂の黄色度を求めた。なお、上記測定は 3 回行い、値を平均したものをを用いた。

$$\text{黄色度} = 100 (1.28 X - 1.06 Z) / Y$$

(2) 吸収性物品の着色試験

吸水性樹脂 5 g と解砕パルプ 5 g をブレンドしたものを、空気抄造によって、 $20 \times 12 \text{ cm}$ のティッシュ上に形成させ、同じ大きさのティッシュを上重ねた後、 145 kPa の荷重を 30 秒間施して、吸収体を作製した。この吸収体を、上部から坪量 20 g/m^2 の液体透過性のポリエチレン製エアスルー型不織布で、下部から液体不透過性のポリエチレンシートで挟みつけることで、吸収性物品を作成した。この吸収性物品を、温度 $50 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\% \text{RH}$ に設定された卓上型恒温恒湿槽内に 50 日間放置した。放置後、吸収性物品中の吸水性樹脂の着色を目視で観察し、下記の基準で評価した。

〔評価基準〕

A：不織布を取り除き、吸収体をほぐして見ても、内部の吸水性樹脂は着色していない。

B：不織布の上部から見たとき吸水性樹脂による着色が認められないが、不織布を取り除き、吸収体をほぐすと、一部の吸水性樹脂に着色が認められる。

C：不織布の上部から見て、吸水性樹脂による着色が認められる。

上記実施例および比較例で使用した金属キレート剤と、酸化剤または還元剤を表1に示す。なお、表1中の括弧内の量は、アクリル酸100重量部に対する量である。

表 1

	金属キレート剤（重量部）	還元剤又は酸化剤（重量部）
実施例 1	ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム（1.25）	亜硫酸ナトリウム（0.0625）
実施例 2	ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム（0.125）	亜硫酸ナトリウム（0.0625）
実施例 3	ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム（0.0625）	亜硫酸ナトリウム（0.0625）
実施例 4	trans-1,2-ジアミノシクロヘキサ ン4酢酸4ナトリウム（0.125）	亜硫酸水素ナトリウム（0.125）
実施例 5	エチレンジアミン4酢酸4ナトリウム（0.124）	亜二チオン酸ナトリウム（0.0624）
実施例 6	トリエチレントetraミン6酢酸（0.625）	ピロ亜硫酸カルシウム（0.125）
実施例 7	ジエチレントリアミン5酢酸2ナトリウム（1.25）	亜硫酸ナトリウム（0.0624）
実施例 8	トリポリリン酸ナトリウム（0.125）	過酸化水素（0.00624）
比較例 1	（無添加）	（無添加）
比較例 2	（無添加）	亜硫酸ナトリウム（0.0625）
比較例 3	ジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム（1.25）	（無添加）
比較例 4	（無添加）	ピロ亜硫酸カルシウム（0.125）
比較例 5	（無添加）	過酸化水素（0.00624）
比較例 6	トリポリリン酸ナトリウム（0.125）	（無添加）

また、上記実施例および比較例で得られた吸水性樹脂の着色試験、ならびに該吸水性樹脂を用いて作製された吸収性物品の着色試験の結果を表 2 に示す。

表 2

	着色試験結果			
	吸水性樹脂			吸収性物品
	試験前 黄色度 (YI _a)	試験後 黄色度 (YI _b)	黄色度の差 (YI _b - YI _a)	目視評価
実施例 1	6.8	7.0	0.2	A
実施例 2	7.1	7.6	0.5	A
実施例 3	7.4	8.2	0.8	A
実施例 4	7.2	7.8	0.6	A
実施例 5	7.3	8.7	1.4	A
実施例 6	6.9	7.3	0.4	A
実施例 7	7.2	8.1	0.9	A
実施例 8	7.5	9.5	2.0	A
比較例 1	10.4	21.1	10.7	C
比較例 2	7.7	24.0	16.3	C
比較例 3	9.7	13.3	3.6	B
比較例 4	6.8	25.1	18.3	C
比較例 5	7.5	26.3	18.8	C
比較例 6	10.2	17.3	7.1	C

表 2 の吸水性樹脂の着色試験結果から、実施例で得られた吸水性樹脂は黄色度の低いものであり、高温高湿下で保存しても黄色度の変化が少なく、着色が抑制されていることがわかる。比較例 1、3 および 6 で得られた還元剤または酸化剤

を添加しない吸水性樹脂は、実施例で得られた吸水性樹脂に比べて試験前の黄色度が高い。比較例 2、4 および 5 で得られた還元剤または酸化剤を添加するが、金属キレート剤を添加しない吸水性樹脂は、製造直後は黄色度が低い、高温高湿下で保存した時黄色度の変化が大きく、着色しやすい。さらに、吸収性物品の目視による着色試験結果より、比較例で得られた吸収性物品は、高温高湿下で保存後吸水性樹脂に着色が認められるが、実施例で得られた吸収性物品は高温高湿下で保存後吸水性樹脂に着色が認められないことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、製造直後においても着色がなく、かつ、室温さらには高温高湿下で長期間保存した場合でも、着色が抑制された吸水性樹脂を製造することができる。したがって、本発明の製造方法により得られた吸水性樹脂を用いた吸収体および吸収性物品は、優れた商品価値を維持するものである。

以上に述べた本発明は、明らかに同一性の範囲のものが多種存在する。そのような多様性は発明の意図及び範囲から離脱したものとはみなされず、当業者に自明であるそのようなすべての変更は、以下の請求の範囲の技術範囲内に含まれる。

請求の範囲

1. α , β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の製造方法の任意の製造工程において、該 α , β -不飽和カルボン酸 100 重量部に対して 0.001~6 重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に該 α , β -不飽和カルボン酸 100 重量部に対して 0.001~6 重量部の還元剤または酸化剤を添加することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。
2. 還元剤が、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、亜二チオン酸塩またはピロ亜硫酸塩である請求項 1 記載の吸水性樹脂の製造方法。
3. 酸化剤が、過酸化水素である請求項 1 記載の吸水性樹脂の製造方法。
4. 金属キレート剤が、ジエチレントリアミン 5 酢酸、トリエチレンテトラミン 6 酢酸、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン 4 酢酸、エチレンジアミン 4 酢酸、トリポリリン酸およびそれらの塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 記載の吸水性樹脂の製造方法。
5. 請求項 1~4 いずれか記載の製造方法により得られる、50℃、90%相対湿度下で 20 日間放置した後の黄色度が 12 以下である吸水性樹脂。
6. 請求項 1~4 いずれか記載の製造方法により得られた吸水性樹脂と、親水性繊維とを含有してなる吸収体。
7. 液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に、請求項 6 記載の吸収体

が保持されてなる吸収性物品。

8. α , β -不飽和カルボン酸を必須単量体とする吸水性樹脂の任意の製造工程において、該 α , β -不飽和カルボン酸 100 重量部に対して 0.001~6 重量部の金属キレート剤を存在させ、かつ重合により得られた吸水性樹脂を含むゲル状物の乾燥開始前及び／又は乾燥中に該 α , β -不飽和カルボン酸 100 重量部に対して 0.001~6 重量部の還元剤または酸化剤を添加して吸水性樹脂を製造する、吸水性樹脂の着色防止方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP02/13769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F6/00, 2/44, 20/06, C08L33/02, C08L101/00, C08K5/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F6/00-6/28, 2/44, 20/06, C08L33/00-33/26, C08L101/00-101/16, C08K5/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	EP 889063 A1 (Kao Corp.), 07 January, 1999 (07.01.99), Claims & JP 2000-26738 A Claims; Par. Nos. [0004], [0042], [0053] & US 6313231 B1	1, 4-8 2, 3
Y	US 4959060 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 12 December, 1989 (12.12.89), Full text & JP 63-272349 A Full text & JP 63-153060 A Full text & JP 127754 A Full text	2, 3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 April, 2003 (04.04.03)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2003 (22.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17C08F6/00、2/44、20/06、C08L33/02、C08L101/00、C08K5/16

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17C08F6/00-6/28、2/44、20/06、C08L33/00-33/26、C08L101/00-101/16、C08K5/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 889063 A1 (Kao Corporation) 1999. 01. 07、特許請求の範囲、	1、4-8
Y	& JP 2000-26738 A、特許請求の範囲、【00 04】、【0042】、【0053】 & US 6313231 B1	2、3
Y	US 4959060 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.) 1989. 12. 12、全文 & JP 63-272349 A、全文 & JP 63-153060 A、全文	2、3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04. 04. 03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8 2 1 5

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& JP 127754 A、全文	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.